



Modifikasi Metode Inversi Fase dengan Polimerisasi Redoks untuk Pembuatan Membran Ultrafiltrasi Fouling Rendah

H. Susanto, A. Roihatin

Membrane Research Center (MeR-C)
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Soedarto-Tembalang, Semarang, Indonesia
Telp. (024) 70187905, E-mail : susanto.heru@gmail.com

Abstract

Along with the increase of ultrafiltration applications, significant loss of performance attributed to fouling is recognized as the biggest problem. Efforts to overcome the fouling problem have drawn more and more attention. Pretreatment and process condition have been remarkably engineered, but in most cases, fouling is determined by the UF membrane itself. In this study, membranes prepared by modification of phase inversion method with redox polymerization so the stability can be increased. Oxidant agent (N, N, N, N'-tetramethylenediamine, TEMED) as initiator was added to the solution containing PES (polyethersulfone) and PEG (polyethyleneglicol) as additive. Casting solution was cast with a thickness of 200 microns, the membrane-proto solidified by immersion in a coagulation bath containing water and ammonium peroxydisulfate (APDS). The resulting membrane was washed and soaked in water for 24 hours before drying. Membrane characterization using SEM showed that cross-section structure of PES membrane had greater pore density compared to PES-PEG membrane, but PES-PEG membrane had larger pore size than PES. Visualization of surface morphology showed that the membrane surface had fine pore structure with dimensions in the nanometer range (< 10 nm). Chemistry surface of membranes showed typical spectra of PES. No addition of peak was observed for the membranes prepared with addition of PEG. Overall, the IR spectra data indicated that changes in surface chemistry were detected after addition of the macromolecular modifiers to the polymer membrane solution. Membrane was prepared by two initiators, oxidant (N, N, N, N'-tetramethylenediamine) and reductant agent (ammonium peroxydisulfate) gave a higher water permeability. This was caused by free radical polymerization mechanism. In order to achieve radical polymerization, the initiator must be available in the solution so that it can react. On the whole, it can be clearly seen the effect of polymerization reactions resulting in membrane permeability.

Keywords : ultrafiltration, fouling, phase inversion, redox polymerization

Pendahuluan

Teknologi membran ultrafiltrasi telah banyak diaplikasikan di banyak industri seperti pengolahan air, pengolahan limbah cair, pengolahan bahan pangan dan minuman serta industri farmasi dan kedokteran (Baker, 2004; Cheryan, 1998). Namun terjadinya fouling dapat menurunkan kinerja membran. Fouling dapat menyebabkan penurunan fluks (aliran produk) dan perubahan selektifitas. Fouling adalah deposisi partikel atau solut pada permukaan membran dan/atau pori-pori membran akibat interaksi solut-membran dan solut-solut. Fouling tidak bisa dihindari namun bisa diperlambat dan bisa dikendalikan.

Beberapa metode untuk mengendalikan fouling pada membran telah banyak dikembangkan, di antaranya cara fisika, hidrodinamika maupun kimia (Hilal dkk., 2005). Namun demikian, dalam banyak

kasus fluks permeat sangat jelas dipengaruhi oleh karakteristik membran itu sendiri. Oleh karena itu, ketersediaan membran fouling rendah merupakan hal yang sangat dibutuhkan.

Beberapa metode untuk pembuatan membran fouling rendah telah diusulkan yang dapat dikelompokkan menjadi tiga cara (Susanto dan Ulbricht, 2009) yaitu : (i) modifikasi polimer membran (*pre-modification*), (ii) pencampuran (*blending*) polimer membran dengan bahan aditif dalam pembuatan membran dan (iii) modifikasi membran komersial (*post-modification*). Modifikasi polimer membran sebelum digunakan (pendekatan 1) dapat menghasilkan polimer dengan ketahanan terhadap fouling tinggi namun pendekatan ini sangat mahal dan membutuhkan waktu yang panjang.

Pembuatan membran fouling rendah dengan metode pencampuran (*blending*) dalam beberapa kasus dapat meningkatkan sifat non-fouling membran (Zhao dkk., 2003; Wang dkk., 2005; Sajitha dan Mohan, 2005), namun rendahnya stabilitas modifikasi merupakan masalah yang sering terjadi. Komponen hidrofilik sebagai bahan aditif sering terekstrak pada saat pencucian membran atau aplikasi jangka panjang.

Oleh karena itu, modifikasi membran dengan tetap mempertahankan stabilitas kimia, temperatur dan kekuatan mekanik merupakan solusi yang tepat dan rasional. Penelitian ini dimaksudkan untuk pembuatan membran ultrafiltrasi yang mempunyai ketahanan terhadap fouling dengan modifikasi metode inversi fase melalui polimerisasi redoks. Dengan cara ini, aditif hidrofilik akan berikatan secara kovalen pada membran sehingga stabilitas akan meningkat secara signifikan.

Landasan Teori

Ultrafiltrasi (UF) adalah proses pemisahan dengan membran berpori berukuran antara 2 nm – 0,1 μm menggunakan tekanan sebagai gaya dorong (Mulder, 1996). UF biasanya digunakan untuk proses pemurnian dan pemisahan makromolekul atau suspensi dengan ukuran partikel yang sangat halus. Ukuran pori membran UF dinyatakan dalam *molecular weight cut off* (MWCO) yang didefinisikan sebagai masa molar molekul penguji dengan lebih dari 90% ditahan/direjeksi oleh membran.

Struktur penampang dari membran UF asimetrik sangat penting dalam rangka menggabungkan selektivitas yang diinginkan (oleh lapisan barrier dengan pori-pori di kisaran lebih rendah dari nm atau oleh polimer non- pori) dengan flux tinggi, yaitu lapisan atas membran sebagai lapisan selektif tipis dan sub-layer porous yang memberikan kekuatan mekanik yang tinggi. Pembuatan membran dengan metode inversi fase dilakukan berdasarkan diagram fasa terner dengan tiga komponen utama yaitu polimer, pelarut dan non-pelarut yang saling larut (wilayah tidak stabil) merupakan prasyarat penting. Gambar 1 menunjukkan diagram fase tiga komponen khas untuk komponen yang digunakan untuk membuat membran polimer dengan metode inversi fase.

Selain aspek termodinamika, tingkat dan laju presipitasi dalam bak koagulasi (keduanya berbeda tergantung pada jarak terhadap bidang kontak pertama dengan bak koagulasi) juga penting, perpindahan massa (non-pelarut dan pelarut) memiliki pengaruh yang sangat besar. Dua mekanisme dibedakan: (i) demixing cair-cair seketika, yang akan menghasilkan membran berpori, (ii) demixing cair-cair lambat, yang dapat berakibat pada membran non-pori (Mulder, 1996). Dalam

prakteknya, kebanyakan sistem untuk pembuatan membran mengandung lebih dari tiga komponen (misalnya, campuran polimer dan pelarut dalam larutan casting ditambah dengan aditif). Untuk mengontrol variabel karakteristik membran dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 1. Skema dari diagram fase tiga komponen yang digunakan untuk pembentukan membran (Baker, 2004)

Metodologi

Bahan Percobaan

Penelitian ini menggunakan polimer PES (Poly Ether Sulfone), NMP (Normal Metil Pyrrolidone) sebagai solvent, air (non-solvent), Initiator berupa NNNN-Tetramethylenediamine (oksidator) dan Ammonium Perroxisulfat (reduktor), bahan aditif PEG (Poli Etilene Glikol), protein BSA (Bovin Serum Albumin), Larutan buffer (KH_2PO_4 dan Na_2HPO_4) dalam aquades serta gas nitrogen.

Langkah Percobaan

Sebelum membuat larutan, PES di oven pada suhu $\pm 105^\circ\text{C}$ selama ± 4 jam untuk mengurangi kadar air dalam PES. PES dengan konsentrasi tertentu dilarutkan dalam NMP dan diaduk menggunakan magnetic stirrer. Selain itu aditif (PEG) dan inisiator NNNN-Tetramethylenediamine (oksidator) ditambah ke dalam larutan polimer tersebut. Larutan polimer tanpa aditif juga dibuat untuk mengetahui pengaruh aditif terhadap sifat membran yang dihasilkan. Pengadukan dilakukan sampai diperoleh larutan polimer yang homogen dan dibiarkan sampai tidak ada gelembung (udara).

Membran dicetak dengan ketebalan 200 μm . Setelah itu, membran dikoagulasikan dalam wadah yang berisi air (aquades) atau air dan inisiator Ammonium Perroxisulfat (reduktor) sesuai dengan variabel waktu. Hasil akhir membran dicuci dan direndam dalam air selama 24 jam sebelum dikeringkan.

Metode Analisa

Dalam penelitian ini digunakan beberapa metode analisa sesuai dengan output data yang dibutuhkan. Pengukuran flux dilakukan untuk mengetahui permeabilitas suatu membran. Pada percobaan ini pengukuran flux dilakukan dengan memasukkan membran dalam sistem filtrasi (dengan Model Sel Amicon 8010) lalu Amicon diisi aquades ± 10 ml dan diaduk pada putaran tetap 300 rpm dan tekanan tetap 3 bar, ditunggu 30 menit lalu di ukur volume flux dengan 3 kali pengukuran dalam variabel waktu 5 menit.

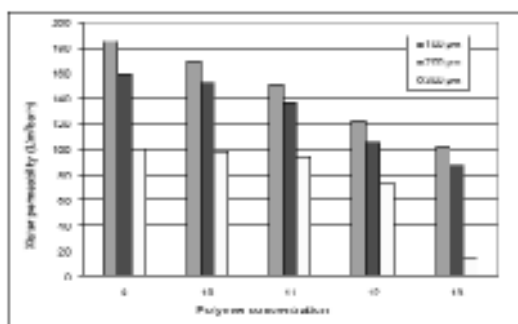
Karakterisasi membran meliputi morfologi membran (dengan SEM), permukaan kimia membran (FTIR) dan muatan permukaan membran (zeta potensial).

Hasil dan Pembahasan

Metode Inversi Fase Non-Reaktif

Pengaruh konsentrasi polimer dan ketebalan membran pada permeabilitas air

Pengaruh konsentrasi polimer dan ketebalan membran pada permeabilitas air disajikan pada Gambar 2. Meningkatnya konsentrasi polimer menurunkan permeabilitas air sedangkan peningkatan ketebalan membran menurunkan fluks air. Fenomena ini terjadi karena peningkatan ketahanan perpindahan massa dengan meningkatnya ketebalan membran. Untuk percobaan selanjutnya, ketebalan membran ditetapkan untuk 200 mikron. Meningkatnya konsentrasi polimer menyebabkan membran mempunyai ukuran pori-pori yang lebih kecil.

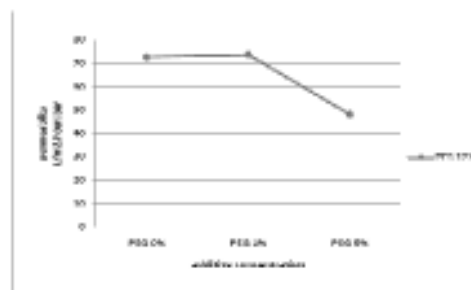


Gambar 2. Pengaruh konsentrasi polimer dan ketebalan membran terhadap permeabilitas air.

Pengaruh aditif makromolekul terhadap fluks air

Pengaruh aditif dipelajari dengan memvariasikan konsentrasi aditif (dalam hal ini digunakan PEG). Gambar 3 menunjukkan permeabilitas air sebagai fungsi dari konsentrasi aditif. Gambar 3 menunjukkan bahwa konsentrasi aditif rendah (1%) dapat meningkatkan sedikit air permeabilitas membran. Namun demikian, kenaikan

konsentrasi aditif lebih lanjut menurunkan permeabilitas air. Alasan yang mungkin untuk fenomena ini karena adanya efek persaingan agen pembentuk pori dan meningkatnya viskositas dengan penambahan aditif.



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi aditif (PEG) terhadap permeabilitas air

Aditif poli etilen glikol (PEG) digunakan untuk mempelajari pengaruh aditif terhadap fluks air (data tidak ditampilkan). Penurunan fluks bertahap selama waktu pematangan diamati untuk membran PES dan PES-PEG, dan fluks mencapai nilai stabil setelah 60 menit dalam bak koagulasi. Fluks stabil pada 82%, dan 42% dari fluks awal masing-masing untuk membran PES dan PES-PEG. Semua membran yang dihasilkan memiliki struktur asimetris (lihat gambar SEM), kompaksi pada tekanan tinggi akan menyebabkan densifikasi lapisan pendukung berpori lebih banyak mengarah ke penebalan lapisan tipis selektif pada membran. Akibatnya, membran tebal akan menghasilkan fluks yang lebih rendah.

Seperti ditunjukkan Tabel 1, membran PES tanpa aditif memberikan nilai MWCO kecil daripada membran PES dengan PEG. Akan tetapi menunjukkan fluks terbesar selama percobaan rejeksi. (data tidak ditampilkan)

Tabel 1. Nilai MWCO pada membran PES dan PES-PEG

Membran	MWCO (g/mol)
PES	67640
PES-PEG	100555

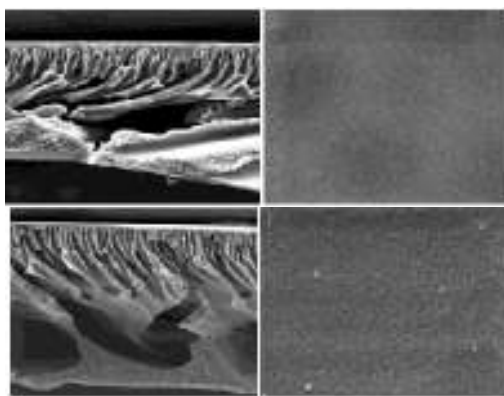
Alasan yang mungkin untuk pengamatan ini adalah bahwa meskipun membran PES mempunyai MWCO lebih kecil tapi memiliki kerapatan pori lebih besar dari membran dengan aditif. Alasan paling mungkin untuk fluks tertinggi pada membran tanpa aditif (baik fluks air dan permeat selama percobaan rejeksi) karena mempunyai viskositas terendah larutan polimer. Penambahan jumlah aditif PEG 10% menjadi 20% dalam larutan PES-NMP meningkatkan viskositas larutan hingga lebih 200% (dari 0,70 Pa.s dengan 2,75 Pa.s). Selanjutnya, peningkatan viskositas tergantung pada jenis aditif. Bahkan apabila digunakan air sebagai pengganti aditif polimer, peningkatan viskositas juga

signifikan, misalnya, penambahan sebesar 7,5% dari air meningkat viskositas untuk 1,76 Pa.s (Torrestiana-Sanchez, 1999). Perlu diketahui bahwa dalam penelitian ini konsentrasi aditif yang digunakan adalah relatif tinggi (10%), Karena itu, penurunan permeabilitas air membran modifikasi dibandingkan dengan membran yang tidak dimodifikasi cukup signifikan. Penambahan aditif polimer hidrofilik dapat memfasilitasi demixing cair karena sistem akan lebih dekat dengan pemisahan fase di satu sisi, dan memperlambat pemisahan fase dengan menghambat aliran non pelarut pada campuran polimer-pelarut (demixing lambat) karena viskositas yang lebih tinggi di sisi lainnya. Sebaliknya, larutan polimer tanpa aditif itu akan memfasilitasi pertukaran pelarut dengan non pelarut lebih cepat karena viskositas jauh lebih rendah. Semua penjelasan ini akan didukung oleh hasil foto SEM (lihat bawah).

Karakterisasi Membran

Morfologi membran

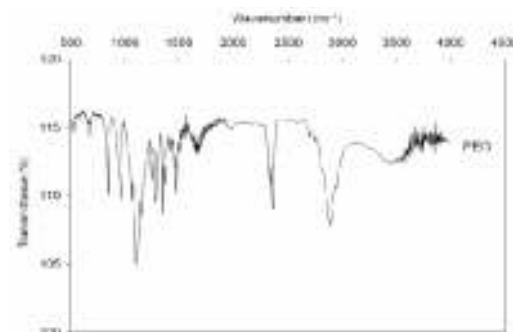
Morfologi permukaan membran serta struktur penampang divisualisasikan dengan menggunakan SEM. Seperti disajikan pada Gambar 4, semua membran memiliki struktur asimetrik yang terdiri dari struktur penghalang tipis halus berpori selektif dan lapisan sub-struktur berpori lebih tebal. Struktur melintang menunjukkan bahwa membran PES memiliki kerapatan pori yang lebih besar dibandingkan dengan membran PES-PEG. Morfologi permukaan membran menunjukkan bahwa permukaan membran memiliki struktur pori halus dengan dimensi dalam rentang nanometer (<10 nm). Terlihat bahwa membran PES-PEG memiliki ukuran pori yang lebih besar dari PES. Namun demikian, kerapatan pori membran PES lebih besar dari membran PES-PEG. Dengan demikian, ukuran pori yang lebih kecil namun kerapatan pori lebih besar untuk membran PES dibandingkan dengan PES-PEG mendukung hasil permeabilitas hidrolik sebelumnya.



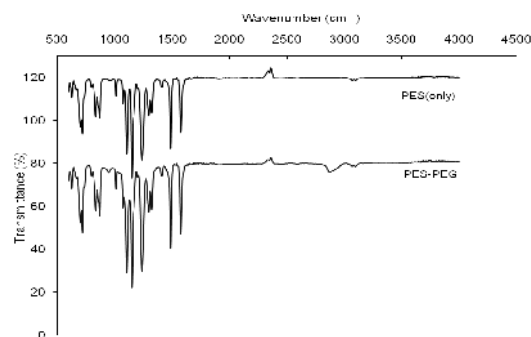
Gambar 4. Hasil SEM penampang melintang dan morfologi permukaan membran PES dan PES-PEG

Permukaan Kimia Membran

Gambar 5 dan 6 menunjukkan spektrum IR makromolekul aditif yang digunakan untuk pembuatan membran dan membran yang dihasilkan. Seperti yang diharapkan, semua membran menunjukkan spektra khas PES, yaitu, ikatan aromatik pada 1578 dan 1485 cm^{-1} dari cincin benzena dan ikatan C = C dan ikatan eter aromatik sekitar 1240 cm^{-1} . Namun tidak ada penambahan puncak untuk membran PES- PEG. Hal ini disebabkan karena adanya ikatan yang saling tumpang tindih dari ikatan terkuat PEG dengan ikatan pada PES (Gambar 8 dan 9). Peningkatan yang signifikan dalam transmitansi pada $\sim 1105 \text{ cm}^{-1}$, karena adanya tambahan intensitas ikatan stretch O – C (dari PEG) dan ini menegaskan kehadiran aditif dalam matriks membran polimer.



Gambar 5. Spektra IR-spektroskopi (FTIR) aditif PEG yang digunakan



Gambar 6. Spektra IR-spektroskopi (FTIR) membran PES dan membran PES dengan aditif PEG

Secara keseluruhan, data spektrum inframerah menunjukkan bahwa perubahan kimia permukaan terdeteksi setelah penambahan aditif makromolekul dengan larutan polimer membran.

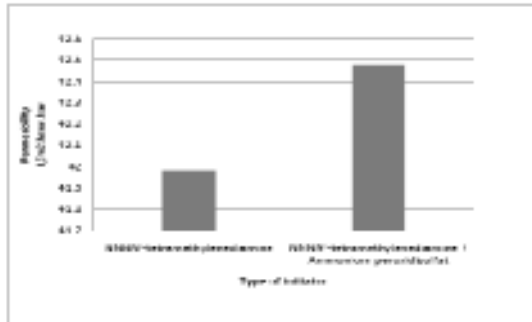
Metode Inversi Fase Reaktif

Pengaruh inisiator

Pengaruh inisiator dipelajari dengan penambahan TEMED dalam larutan polimer dan dipadatkan dalam bak koagulasi baik yang mengandung air

(saja) atau air dengan amonium peroxydisulfate. Seperti disajikan pada Gambar 7, membran dengan kedua inisiator, yaitu oksidator, dan reduktor menunjukkan permeabilitas air yang lebih tinggi.

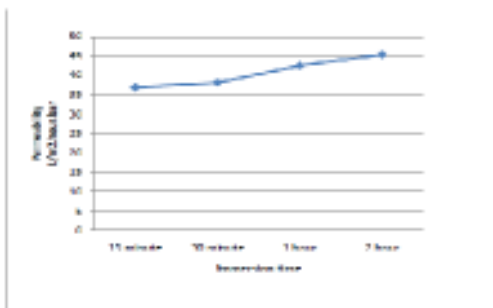
Hal ini dapat dijelaskan oleh mekanisme polimerisasi radikal bebas. Dalam rangka mencapai polimerisasi radikal, kedua inisiator harus tersedia dalam larutan agar dapat bereaksi.



Gambar 7. Pengaruh inisiator terhadap permeabilitas air

Pengaruh waktu perendaman

Waktu perendaman, yang juga waktu reaksi dalam bak koagulasi divariasikan sampai 2 jam. Kedua inisiator digunakan dalam percobaan ini. Hasil eksperimen disajikan pada Gambar 8. Semakin lama perendaman permeabilitas air membran yang dihasilkan juga meningkat. Namun demikian, untuk mendapatkan hasil yang komprehensif perendaman kurang dari 15 menit dan lebih dari 2 jam harus dilakukan dalam percobaan lebih lanjut.



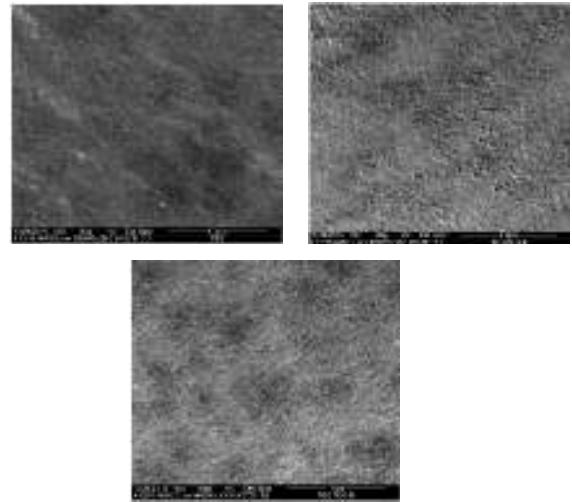
Gambar 8. Pengaruh waktu perendaman terhadap permeabilitas air

Karakterisasi Membran

Struktur morfologi membran

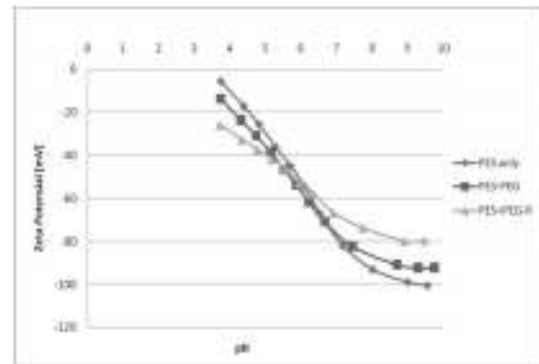
Karakterisasi morfologi membran diamati dengan menggunakan *scanning electron microscope (SEM)*. Gambar 9 menunjukkan morfologi membran modifikasi yang dihasilkan. Gambar ini menunjukkan bahwa membran PES telah berhasil

dimodifikasi dengan aditif maupun inisiator redoks yang dibuktikan dengan struktur pori-pori yang dimiliki.



Gambar 9. Karakterisasi morfologi beberapa membran dengan menggunakan SEM, dari kiri PES, PES-PEG-B dan PES-PEG-R

Muatan permukaan membran



Gambar 10. Karakterisasi muatan permukaan membran dengan menggunakan Zeta Potensial

Kesimpulan

Membran dibuat dengan modifikasi metode inversi fase dengan reaksi polimerisasi redoks. Karakterisasi membran dengan SEM menunjukkan bahwa struktur melintang membran PES memiliki kerapatan pori yang lebih besar dibandingkan dengan membran PES-PEG. Akan tetapi membran PES-PEG memiliki ukuran pori yang lebih besar dari PES. Visualisasi morfologi permukaan membran menunjukkan bahwa permukaan membran memiliki struktur pori halus dengan dimensi dalam rentang nanometer (<10 nm). *Surface chemistry* membran menunjukkan spektrum khas PES. Namun tidak ada penambahan puncak untuk membran PES-PEG. Secara keseluruhan, data spektrum inframerah menunjukkan bahwa perubahan kimia permukaan

terdeteksi setelah penambahan aditif makromolekul pada larutan polimer membran. Membran PES yang disiapkan dengan kedua inisiator, yaitu oksidator (N,N,N,N'-tetramethylenediamine) dan reduktor (amonium peroxydisulfate) memberikan permeabilitas air yang lebih tinggi karena adanya mekanisme polimerisasi radikal bebas. Untuk mencapai polimerisasi radikal, kedua inisiator harus tersedia dalam larutan sehingga dapat bereaksi. Secara keseluruhan, dapat jelas terlihat adanya efek reaksi polimerisasi pada permeabilitas membran yang dihasilkan.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini dibiayai oleh DIKTI Departemen Pendidikan Nasional RI melalui Program Penelitian Kerjasama Luar Negeri dan Publikasi Internasional tahun 2010.

Daftar Pustaka

- Baker, R.W. 2004. *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester.
- Cheryan, M. 1998. *Ultrafiltration and microfiltration handbook*, Technomic Publishing Company Inc., Pennsylvania.
- Grulke, E.A. 1995. In *Polymer handbook*; Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., Abe, A., Bloch, D.R., Eds.; 4th ed.; John Wiley & Sons: New York.
- Hilal, N., Ogunbiyi, O.O., Miles, N.J., Nigmatullin, R. 2005. Methods employed for control of fouling in MF and UF membranes: A comprehensive review, *Sep. Sci. Technol.* 40, 1957.
- Idris, A., Zain, N.M., Noordin, M.Y. 2007. Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives, *Desalination* 207, 324.
- Mulder, M. 1996. *Basic Principle of Membrane Technology*, 2nd ed; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht.
- Sajitha, C.J. and Mohan, D. 2005. Studies on cellulose acetate-carboxylated polysulfone blend ultrafiltration membranes III, *J. Appl. Polym. Sci.* 97, 976
- Susanto, H., Ulbricht, M. 2009a. Polymeric membranes for molecular separations, in E. Drioli, L. Giorno (Eds), *Membrane operations. Innovative Separations and Transformations*, Wiley – VCH, Weinheim.
- Susanto, H., Ulbricht, M. 2009b. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives, *J. Membr. Sci.* 327, 125.
- Wang, Y.Q., Wang, T., Su, Y.L., Peng, F., Wu, H., Jiang, Z.Y. 2005. Remarkable reduction of irreversible fouling and improvement of the permeation properties of poly(ethersulfone) ultrafiltration membranes by blending with Pluronic F127, *Langmuir* 21, 11856.
- Wang, Y.Q., Su, Y.L., Ma, X.L., Sun, Q., Jiang, Z.Y. 2006. Pluronic polymers and polyethersulfone blend membranes with improved fouling resistant ability and ultrafiltration performance, *J. Membr. Sci.* 283, 440.
- Zhao, W., Su, Y., Li, C., Shi, Q., Ning, X., Jiang, Z. 2008. Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent, *J. Membr. Sci.* 318, 405.